

### **Compositions pigmentaires de particules d'aluminium métallique**

La présente invention a trait à des compositions pigmentaires à base de particules d'aluminium métallique, destinées en particulier à la formulation de peintures dites "métallisées", et notamment de peintures à base aqueuse, utiles notamment dans le cadre de l'industrie automobile.

En règle générale, les compositions pigmentaires à base de particules d'aluminium métallique actuellement connues sont obtenues par des procédés dits "par broyage humide", qui consistent à introduire dans un dispositif de type broyeur à billes (1) de l'aluminium (le plus souvent sous la forme de poudre, cette poudre étant généralement obtenue par atomisation, c'est-à-dire par refroidissement d'aluminium liquide, pulvérisé, dans un flux d'air ou de gaz inerte) ; (2) un acide gras (par exemple de l'acide oléique ou de l'acide stéarique) ; et (3) un solvant aliphatique ou un mélange de solvants aliphatiques (le plus souvent un mélange de type white-spirit).

Suite à cette déformation plastique en présence d'acide gras et de solvant(s), on obtient une pâte comprenant l'aluminium sous la forme de paillettes (dits "lamellar pigments" ou "flakes" en anglais), à la surface desquelles sont adsorbées des molécules d'acides gras. Il semble pouvoir être avancé que, dans le cadre de ce procédé, la mise en œuvre conjointe des acides gras et des solvants permet à la fois d'éviter le soudage à froid des particules d'aluminium lors de leur déformation plastique et de protéger les particules, de façon momentanée, vis-à-vis de l'oxydation, notamment par l'air ambiant et/ou par l'humidité.

Un exemple typique de procédé par "broyage humide" est décrit dans le brevet US 2,002,891. Ce procédé, connu sous le nom de "procédé Hall" est actuellement le procédé industriel le plus usuel pour obtenir des compositions pigmentaires d'aluminium sous la forme de paillettes. Au cours des années, on a mis au point les différents paramètres à adapter pour obtenir différents

grades de pigments, de forme, de taille et de propriétés données. Ainsi, on a par exemple étudié l'influence de la granulométrie initiale de la poudre d'aluminium, du temps et de la vitesse de broyage, du diamètre des billes ou du type de broyeur mis en oeuvre. Pour plus de détails à ce sujet, on pourra  
5 notamment se reporter aux brevets US 3,901,688 , US 3,970,577 , US 3,901,688 US 4,236,934 ou US 4,693,754 , ou à la demande EP 305 158.

De façon plus générale, le procédé "Hall" et les procédés analogues apparaissent aujourd'hui comme des procédés industriels relativement aisés de mise en œuvre, dans la mesure où leurs conditions opératoires optimales sont  
10 maintenant bien établies, à la fois en termes d'efficacité et de sécurité. Ces procédés permettent en outre d'obtenir de façon simple, efficace et relativement peu coûteuse des pigments aluminium à propriétés ciblées.

Toutefois, malgré ces différents avantages, il s'avère que les applications potentielles des pigments d'aluminium métalliques obtenus par les  
15 procédés de type "Hall" sont limitées à une mise en œuvre au sein de compositions à base de solvants organiques, et essentiellement au sein de compositions de peintures à base de solvants organiques. En effet, en présence d'eau, ces pigments se corrodent rapidement, ce qui se traduit généralement par une perte au moins partielle de leur éclat métallique  
20 (notamment par formation, à leur surface, d'une couche d'oxyde d'épaisseur importante), et surtout par un dégagement d'hydrogène non négligeable, qui peut notamment induire des problèmes en termes de sécurité (inflammabilité, voire explosivité ; surpression au niveau des fûts de stockage, etc...).

Or, à l'heure actuelle, compte tenu de l'évolution de la législation visant  
25 à réduire la mise en œuvre de solvants organiques, on cherche justement à développer, dans le domaine des peintures, métallisées, ou non, des compositions à base d'eau (formulations aqueuses, dites "*waterborne*"). Les pigments du type de ceux obtenus selon le procédé « Hall » se montrent clairement inadaptés dans ce type de formulations aqueuses.

Par conséquent, au cours des dernières années, on s'est efforcé de modifier les pigments obtenus selon le procédé « Hall », de façon à les rendre adaptés à une mise en œuvre en milieu aqueux.

Jusqu'à présent, les tentatives réalisées dans ce cadre ont  
5 essentiellement consisté à effectuer une modification de surface des particules  
obtenues à l'issue des procédés de type "Hall", cette modification consistant à  
remplacer les molécules d'acides gras adsorbées par des espèces inhibitrices  
de corrosion, telles que des esters phosphoriques, des phosphates, des  
phosphonates, des vanadates, des chromates, des molybdates, ou bien encore  
10 des sels de terres rares, ou des acides dimères. La désorption des molécules  
d'acides gras et l'adsorption des espèces inhibitrices nécessaires dans ce  
processus induisent en général des étapes lourdes, qui doivent notamment être  
conduites à l'abri de l'oxygène et de l'humidité, en particulier pour éviter au  
maximum une oxydation des paillettes d'aluminium au cours de ces étapes.  
15 Une autre voie a consisté à essayer de réaliser l'encapsulation dans une coque  
de polymère ou de silice, ce qui nécessite un contrôle rigoureux des conditions  
expérimentales, notamment pour éviter les phénomènes d'agglomération et  
pour conserver la morphologie de la particule de départ.

Dans tous les cas, les procédés développés se sont donc révélés  
20 onéreux et, en général, difficilement exploitables au niveau industriel. En outre,  
les compositions pigmentaires d'aluminium métallique obtenues selon ces  
procédés se montrent en général décevantes en termes de résistance à la  
corrosion. Enfin, leurs propriétés optiques sont le plus souvent médiocres en  
comparaison de celles des compositions pigmentaires directement obtenues à  
25 l'issue des procédés de type "Hall". On impute généralement ce phénomène à  
l'épaisseur relativement importante de la couche d'oxyde de surface, le plus  
souvent largement supérieure à 6 nm (généralement au moins de l'ordre de 7 à  
10 nm).

Or, de façon tout à fait inattendue, les inventeurs ont maintenant découvert qu'il est possible de mettre en œuvre dans un processus de déformation plastique du type du "broyage " du procédé "Hall" usuel, non pas des acides gras, mais des composés particuliers, de type silane, ce qui conduit  
5 à la formation de compositions pigmentaires d'aluminium présentant des propriétés optiques au moins comparables à celles des compositions obtenues selon les procédés de type "Hall", et qui présentent en outre une très bonne résistance à la corrosion, en particulier vis-à-vis de l'eau.

Les travaux des inventeurs ont de plus permis de mettre en évidence  
10 que les compositions pigmentaires obtenues dans ce cadre sont, de façon surprenante, aussi bien adaptées à des formulations aqueuses qu'à des formulations à base de solvants organiques.

En outre, les inventeurs ont également découvert que, de façon surprenante, les conditions à mettre en œuvre lors d'un broyage avec les  
15 composés de type silane peuvent être calquées sur les conditions établies pour les procédés de type "Hall" usuels.

Sur la base de ces découvertes, un des buts de l'invention est de fournir des compositions pigmentaires présentant des propriétés optiques au moins comparables à celles des compositions pigmentaires obtenues selon les  
20 procédés usuels de type "Hall", mais possédant une résistance à la corrosion accrue. Dans ce cadre, l'invention a en particulier pour but de fournir des compositions pigmentaires d'aluminium métallique, notamment utilisables en milieu aqueux, dans lesquelles les particules d'aluminium présentent une stabilité importante vis-à-vis de l'oxydation et de la corrosion.

25 Un autre but de l'invention est de fournir des compositions pigmentaires d'aluminium métallique susceptibles de pouvoir être mises en œuvre aussi bien en milieu aqueux qu'en milieu solvant organique.

De façon plus générale, l'invention a également pour but de fournir un procédé simple, efficace et peu onéreux permettant de préparer des particules d'aluminium métallique stabilisées vis-à-vis de l'oxydation et de la corrosion par l'eau et l'air.

5           Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet une composition pigmentaire comprenant des particules (p) à base d'aluminium métallique, lesdites particules (p) ayant une couche d'oxydation de surface d'épaisseur moyenne au plus égale à 5 nm, et lesdites particules (p) étant recouvertes par une couche protectrice comprenant des chaînes  
10 hydrocarbonées R liées à la surface des particules (p) par l'intermédiaire de liaisons [particule]-Al-O-Si-R.

Par "particules à base d'aluminium métallique", on entend, au sens de la présente invention, des particules comprenant de l'aluminium à l'état métallique. Dans ces particules, la quantité totale d'aluminium élémentaire  
15 présent représente de préférence au moins 50% en masse, avantageusement au moins 70% en masse, et encore plus préférentiellement au moins 90% en masse par rapport à la quantité d'éléments métalliques présents dans lesdites particules. Par ailleurs, dans des particules à base d'aluminium métallique selon l'invention, on préfère le plus souvent que la quantité d'aluminium à l'état  
20 métallique représente au moins 90% de la quantité totale d'aluminium (avantageusement au moins 95%, et encore plus préférentiellement au moins 98%, et de façon particulièrement avantageuse, au moins 99%, voire au moins 99,5%). De façon particulièrement préférée, les particules mises en œuvre dans l'invention sont des particules essentiellement à base d'aluminium  
25 métallique, c'est-à-dire des particules constituées à au moins 99,5% en masse (de préférence au moins 99,7% en masse, et encore plus préférentiellement au moins 99,9% en masse) d'aluminium à l'état métallique.

En règle générale, les particules (p) présentes dans les compositions de l'invention sont des particules anisotropes de dimensions moyennes

inférieures ou égales à 500 microns, de préférence inférieures à 400 microns et avantageusement inférieures à 300 microns.

Ainsi, le plus souvent, les particules (p) sont des particules de type paillettes, de diamètre transversal moyen inférieur ou égal à 500 microns, de  
5 préférence entre 1 et 400 microns, plus préférentiellement entre 2 et 250 microns et avantageusement entre 5 et 100 microns, et d'épaisseur moyenne inférieure ou égale à 3 microns, et préférentiellement comprise entre 0,1 et 2 microns. En général, le facteur de forme des particules (p) (rapport de l'épaisseur moyenne au diamètre transversal moyen) est compris entre 1/5 et  
10 1/1000, et de préférence entre 1/10 et 1/100.

Par ailleurs, quelle que soit leur morphologie exacte, les particules (p) présentes dans les compositions pigmentaires de l'invention possèdent le plus souvent une surface spécifique comprise entre 0,5 et 100 m<sup>2</sup>/g, cette surface spécifique étant avantageusement comprise entre 1 et 10 m<sup>2</sup>/g, et de  
15 préférence de l'ordre de 5 m<sup>2</sup>/g.

De façon caractéristique, les particules (p) présentes dans les compositions de l'invention présentent une couche d'oxydation de surface d'épaisseur moyenne au plus égale à 5 nm, cette épaisseur de la couche d'oxydation de surface pouvant, dans certains cas, être inférieure à 4 nm.

20 L'épaisseur de la couche d'oxydation de surface à laquelle il est fait référence ici peut notamment être mesurée par spectroscopie d'électrons Auger, selon une méthode classique, qui consiste à établir la composition chimique à la surface des pigments étudiés, puis à effectuer un décapage ionique de la surface permettant d'accéder à des "couches" plus profondes, ce  
25 qui permet d'analyser les différentes de surface de proche en proche. L'établissement du profil de concentration des divers éléments chimiques (aluminium et oxygène dans le cas présent) en fonction de la profondeur permet d'évaluer l'épaisseur de la couche d'oxyde. Cette technique, mise en œuvre usuellement par les opérateurs d'appareillages de spectroscopie

d'électrons Auger, permet en général d'obtenir une précision de l'ordre du nanomètre pour la mesure de l'épaisseur de la couche d'oxydation de surface.

Sans vouloir être lié en aucune façon à une théorie particulière, il semble pouvoir être avancé que la faible épaisseur de couche d'oxydation des particules (p) se traduit par de bonnes qualités optiques pour les compositions pigmentaires de l'invention, notamment en ce qui concerne la brillance et l'éclat métallique. En tout état de cause, les compositions pigmentaires de l'invention présentent en règle générale des caractéristiques de brillance au moins similaires à celles des compositions commerciales usuelles obtenues selon le procédé "Hall".

Une caractéristique essentielle des particules (p) présentes au sein des compositions de l'invention est la présence spécifique à leur surface d'une couche protectrice comprenant des chaînes hydrocarbonées R.

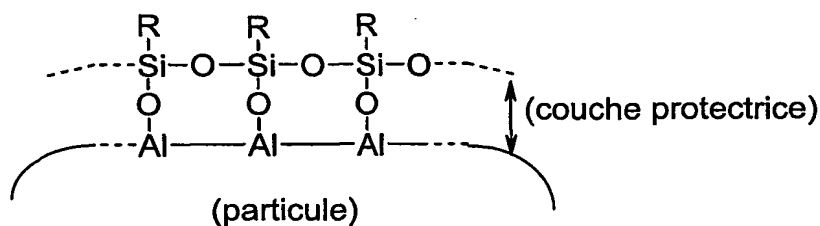
Par le terme de "couche protectrice", on entend, au sens de la présente description, une couche organique recouvrant totalement les particules (p), et assurant une protection de l'aluminium métallique vis-à-vis de la corrosion et/ou de l'oxydation et de préférence à la fois vis-à-vis de la corrosion et de l'oxydation.

Cette couche protectrice est, de façon caractéristique, constituée en tout ou partie par des chaînes hydrocarbonées R liées à la surface des particules (p) par l'intermédiaire de liaisons [particule]-Al-O-Si-R. La couche protectrice des particules (p) peut comprendre, dans certains cas particuliers, des chaînes organiques liées de façon non covalente aux particules, notamment des chaînes complexées à la surface des particules ou liées à leur surface par liaison ionique ou encore par liaison hydrogène. Dans certains cas particuliers, la couche protectrice peut également comprendre des éléments de nature non organique. Toutefois, le plus souvent, les chaînes liées de façon covalente aux particules (p) sont majoritaires au sein de la couche.

Ainsi, en règle générale, la quantité moyenne de chaînes hydrocarbonées R liées à la surface des particules (p) par l'intermédiaire de liaisons [particule]-Al-O-Si-R reste supérieure ou égale à 10 micromoles par m<sup>2</sup> de surface de pigments, cette quantité étant de préférence au moins égale à 12 micromoles par m<sup>2</sup>, et avantageusement au moins égale à 14 micromoles par m<sup>2</sup> et de préférence de l'ordre de 16 micromoles par m<sup>2</sup>

Par ailleurs, le plus souvent, la couche protectrice des particules (p) ne contient absolument aucun acide gras. De façon plus générale, les compositions de l'invention sont, en règle générale, exemptes de la présence de tout acide gras, ou de sel d'acide gras.

De préférence, la couche protectrice est essentiellement constituée par des chaînes hydrocarbonées R, liées à la surface des particules (p) par l'intermédiaire des liaisons [particule]-Al-O-Si-R. Selon une variante particulièrement avantageuse, la couche protectrice peut prendre la forme d'une "coque" polymère formant un film protecteur continu autour des particules (p), ayant la structure schématisée représentée sur la figure 1 ci-dessous :



(figure 1)

Les chaînes hydrocarbonées R constitutives de la couche protectrice, qui sont liées à la surface des particules (p) par l'intermédiaire de liaisons [particule]-Al-O-Si-R sont de préférence choisies parmi :

- les chaînes alkyles, linéaires ou non linéaires, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, et avantageusement entre 8 et 18 atomes de carbone. Dans ce cadre, sont particulièrement adaptées selon l'invention, notamment les



chaînes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, décyle, dodécyle, hexadécyle, octadécyle, cosyle, heptacosyle, triaconyle, les chaînes octadécyle, octyle, décyle, dodécyle, hexadécyle étant plus particulièrement préférées ;

5           - les chaînes alkyles, linéaires ou non linéaires, totalement ou partiellement fluorées, éventuellement hydroxylées, et comportant de 1 à 30 atomes de carbone et de préférence entre 8 et 18 atomes de carbone. Dans ce cadre, sont particulièrement préférées les chaînes comportant (ou constituées par) des groupements fluorométhyle, trifluorométhyle, trifluoropropyle, 10 heptadécafluorotétrahydrodécyle, heptafluoroisopropoxy- propyle, et tridécafluorotétrahydrooctyle ;

          - les chaînes alcényle ou alcynyle, linéaires ou non linéaires, comportant de 1 à 30 atomes de carbone, et de préférence entre 8 et 18 atomes de carbone, et de préférence les chaînes comportant des groupements 15 vinyle, allyle, hexényle, octényle, undécényle, et dococényle ;

          - les chaînes hydrocarbonées cycliques, de préférence aromatiques, éventuellement halogénées, comportant entre 6 et 30 atomes de carbone, telles que les groupements benzyle, phényle, phénétyle, styryle, tolyle, bromobenzyle, chlorobenzyle, fluorophényle, chlorophényle, ou iodophényle ;

20           - les chaînes hydrocarbonées linéaires ou non linéaires, comportant de 1 à 30 atomes de carbone (de préférence entre 8 et 18 atomes de carbone), et substituées par au moins une fonction amine, et notamment les groupements aminopropyle, aminobutyle, aminophényle, aminoéthylaminopropyle, diéthylènetriaminepropyle ;

25           - les chaînes hydrocarbonées comportant de 3 à 30 atomes de carbone et comprenant des groupements polymérisables, telles que des chaînes époxyhexyle, époxypropoxypropyle, méthacryloxyméthyle ou méthacryloxypropyle.

Compte tenu de la très bonne stabilité des particules (p) vis-à-vis de l'oxydation et de la corrosion, les compositions de l'invention peuvent en général se présenter sous des formes diverses.

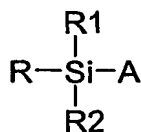
Ainsi, les compositions selon l'invention peuvent par exemple se  
5 présenter sous la forme de poudre comprenant les particules (p) à l'état sec, cette poudre étant redispersable dans l'eau, ou bien dans un solvant organique (solvants polaires ou apolaires, tels que des mélanges d'hydrocarbures, des glycols, ou bien encore des alcools) ou bien au sein d'une matrice polymère (notamment dans une matrice à base de polystyrène, polychlorure de vinyle,  
10 polyuréthane, polyester, polyalkyde, ou d'un polymère polyacrylique ou polyméthacrylique).

Il est surtout à souligner que les compositions pigmentaires de l'invention peuvent se présenter sous la forme de dispersions comprenant les  
particules (p) au sein d'un milieu aqueux. Les compositions de l'invention  
15 peuvent également avoir la forme de dispersions comprenant les particules (p) au sein d'un milieu solvant (solvant polaire ou apolaire, notamment mélanges d'hydrocarbures, glycols ou alcools). Lorsque les compositions de l'invention se présentent sous la forme de dispersions en milieu aqueux ou en milieu solvant, leur concentration en particules (p) peut en général varier entre 25 et 90% en  
20 masse, et cette concentration est de préférence comprise entre 50 et 75% en masse.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne également un procédé de préparation des composition pigmentaires qui viennent d'être définies.

25 Ce procédé est caractérisé en ce que qu'il comprend une étape (E), consistant à déformer sous contrainte mécanique des particules ( $p_0$ ) à base d'aluminium métallique, en présence des composés suivants :

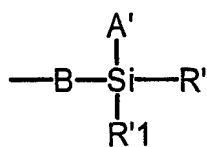
(i) des silanes répondant à la formule (I) suivante :



formule (I)

dans laquelle :

- R représente une chaîne hydrocarbonée telle que définie précédemment ;
- 5 - A désigne un groupement hydrolysable ; et
- R1 et R2, identiques ou différents, représentent chacun :
  - un groupe hydrolysable, identique ou non au groupement A (de préférence identique au groupement A, le cas échéant) ;
  - une chaîne hydrocarbonée, identique ou non à la chaîne R (de préférence identique à la chaîne R, le cas échéant);
  - 10 - un groupement de formule (II) :



(formule II)

dans laquelle :

- B est une chaîne hydrocarbonée, éventuellement interrompue par des atomes d'oxygène, et possédant en général entre 1 et 10 atomes de carbone, cette chaîne étant de préférence une chaîne poly(oxyde de propylène) ou une chaîne nonyle, heptyle, octyle, hexyle, pentyle, butyle, propyle, éthyle ou méthyle ;
- 15
- 20 - A' a l'une des significations données ci-dessus pour A ;

- R' a l'une des significations données ci-dessus pour R ;
- R'1 désigne un groupe hydrolysable, identique ou non au groupement A' (et de préférence identique au groupement A', le cas échéant), ou bien une chaîne hydrocarbonée, identique ou non au groupement R' (et de préférence identique au groupement R', le cas échéant) ;

(ii) de l'eau, au moins à l'état de traces, cette eau étant généralement apportée par l'eau adsorbée de façon naturelle à la surface des particules d'aluminium ( $p_0$ ), et ;

(iii) un solvant organique.

La déformation sous contrainte mécanique mise en œuvre dans l'étape (E) vise à réaliser une déformation des particules ( $p_0$ ).

Avantageusement, cette déformation sous contrainte mécanique des particules ( $p_0$ ) est réalisée au sein d'un broyeur, généralement au sein d'un broyeur à billes, en présence des composés (i), (ii) et éventuellement (iii).

Comme on l'a souligné, les inventeurs ont mis en évidence que les conditions à mettre en œuvre dans l'étape (E) du procédé de l'invention peuvent être calquées sur les conditions classiques de mise en œuvre du procédé "Hall", en remplaçant l'acide gras généralement utilisé par un composé de formule (I). Ainsi, les conditions de mise en œuvre de l'étape (E) pourront notamment être celles décrites dans les brevets US 3,901,688 , US 3,970,577 , US 3,901,688 , US 4,236,934 , US 4,693,754 ou dans la demande EP 305 158.

Suivant une variante particulière, qui peut se révéler avantageuse, l'étape (E) du procédé de l'invention peut comporter une étape préliminaire consistant à soumettre les particules ( $p_0$ ), en suspension dans le solvant (iii), à une déformation sous contrainte mécanique (en général dans un broyeur à

billes), cette étape étant suivie d'une deuxième étape consistant à poursuivre la déformation des particules ( $p_0$ ) sous contrainte mécanique, en présence de l'ensemble des constituants (i), (ii) et (iii). Alternativement, l'étape (E) du procédé de l'invention peut aussi être réalisée en introduisant simultanément  
5 l'ensemble des divers constituants (i), (ii) et (iii) dès le début du processus de déformation sous contrainte mécanique.

Sans vouloir être lié à une théorie particulière, il semble pouvoir être avancé que, si les conditions de mise en œuvre de l'étape (E) sont globalement similaires à celles du procédé "Hall", les mécanismes mis en jeu lors de la  
10 déformation mécanique semblent quant à eux extrêmement différents. Ainsi, dans le procédé de l'invention, les composés de formule (I) semblent jouer un rôle de lubrifiant analogue aux acides gras du procédé "Hall", mais il se produit à la surface des particules d'aluminium une réelle réaction chimique, et non un simple phénomène d'adsorption comme dans le cas du procédé "Hall". Sur la  
15 base de ces éléments, le procédé de l'invention peut être défini comme un processus mécano-chimique induisant simultanément (1) une déformation de la poudre d'aluminium, et (2) une réaction de formation de liaisons covalentes Al-O-Si-R à la surface des particules en cours de déformation.

Les particules ( $p_0$ ) mises en œuvre dans l'étape (E) sont des particules  
20 à base d'aluminium métallique comprenant de préférence au moins 99% en masse, avantageusement au moins 99,5% en masse (et plus préférentiellement au moins 99,7%, voire 99,9% en masse) d'aluminium métallique. Ces particules ( $p_0$ ) présentent avantageusement une taille moyenne initiale comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$ , cette taille moyenne des particules ( $p_0$ )  
25 initiales étant avantageusement au moins égale à 1  $\mu\text{m}$  et de préférence au moins égale à 3  $\mu\text{m}$ , étant entendu qu'il est préférable que cette granulométrie initiale reste inférieure à 50  $\mu\text{m}$  et de préférence inférieure à 30  $\mu\text{m}$ . En ce qui concerne les dimensions moyennes initiales des particules ( $p_0$ ), on définit en  
30 général une taille limite dite " $d_{50}$ " qui est telle que 50% des particules de la population des particules ( $p_0$ ) présentent une taille inférieure à cette taille limite

$d_{50}$ . On peut définir de même deux autres tailles limites de référence, dites respectivement " $d_{10}$ " et " $d_{90}$ ", qui désignent les tailles limites telles que 10% (respectivement 90%) des particules de la population des particules ( $p_0$ ) présentent une taille inférieure à cette taille limite  $d_{10}$  (respectivement  $d_{90}$ ).

5 Les particules ( $p_0$ ) qui sont mises en œuvre dans l'étape (E) sont avantagéusement des particules d'aluminium métallique pulvérulent obtenues par atomisation, c'est-à-dire par refroidissement d'aluminium liquide pulvérisé, par exemple dans un flux de gaz inerte ou dans un flux d'air. Ainsi, les  
10 particules ( $p_0$ ) peuvent notamment être des particules du type de celles commercialisées par les sociétés Toyal Europe S.A., Toyal America Inc. et Toyo Aluminium K.K, sous la dénomination de "grade 406S", "grade 409S", ou "grade 432".

Selon une variante particulière de l'invention, les particules ( $p_0$ ) peuvent être des particules qui ont été préalablement greffées par des chaînes  
15 organiques, notamment par des chaînes organiques du type des chaînes R présentes sur les silanes, ces particules greffées pouvant par exemple être obtenues par un traitement préalable des particules d'aluminium (notamment les grades "406S", "409S" ou "432" tels que précités) par un silane de formule (I), en présence de traces d'eau, l'eau adsorbée de façon naturelle à la surface  
20 des particules d'aluminium étant généralement suffisante dans ce cadre.

Les composés silaniques de formule (I) mis en œuvre dans l'étape (E) du procédé de l'invention comportent, de façon caractéristique, au moins un groupement A hydrolysable.

Par "groupement hydrolysable", on entend, au sens de la présente  
25 description, un groupement capable de réagir en présence d'eau ou de traces d'eau pour former un groupement  $-OH$ . De préférence, dans les silanes de formule (I) mis en œuvre dans l'étape (E), les groupes hydrolysables présents (à savoir le groupement A, et éventuellement, le groupement R1 et/ou le groupement R2 et/ou le groupement R1', le cas échéant) sont choisis parmi les

groupements chloro (-Cl), alcoxyle (de préférence les groupements alcoxyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>), et aryloxyle (en général des groupements aryloxyle comportant de 6 à 12 atomes de carbone), ces groupements hydrolysables étant de préférence choisis parmi les groupements chloro, méthoxyle, éthoxyle, isopropoxyle, N-butoxyle, ou phénoxyle.

Dans le cas où un des groupements hydrolysables présents sur le silane est un groupement chloro, il est à noter que l'hydrolyse entraîne un dégagement d'acide chlorhydrique qu'il est généralement nécessaire de piéger par ajout d'amine. Par conséquent, les fonctions de type alcoxyle et aryloxyle sont préférées. On préfère donc, en règle générale, que les groupements hydrolysables des composés de formule (I) soient des composés de type alcoxyle et aryloxyle.

En général, les silanes de formule (I) mis en œuvre dans l'étape (E) du procédé de l'invention sont des silanes monofonctionnels, c'est-à-dire des silanes comportant une seule chaîne hydrocarbonée (à savoir le groupement R), et où les groupements R1 et R2 sont des groupements hydrolysables (en général des groupements alcoxyle ou aryloxyle). La mise en œuvre de tels silanes permet en effet généralement d'obtenir, *in fine*, par homopolymérisation des groupements silane, des couches protectrices de type coque polymère autour des particules, telles que celles représentées schématiquement sur la figure 1.

Toutefois, il peut être intéressant que les silanes mis en œuvre dans l'étape (E) possèdent deux ou trois chaînes hydrocarbonées, c'est-à-dire que le groupement R1 et/ou le groupement R2 représentent une chaîne hydrocarbonée telle que définie précédemment. Dans ce cas, il est toutefois préférable que les chaînes hydrocarbonées présentes soient des chaînes présentant un nombre relativement réduit d'atomes de carbone, à savoir de préférence moins de 10 atomes de carbone, et avantageusement moins de 5

atomes de carbone, ces chaînes étant de façon particulièrement préférée des groupements méthyle ou éthyle.

Lorsque l'un des groupements R1 ou R2 désigne un groupement silane hydrocarboné de formule (II), il est préférable que l'autre des groupements R2 ou R1 désigne un groupement hydrolysable, ou une chaîne hydrocarbonée, identique ou différente de la chaîne R. Dans la formule (II), le groupement R1' désigne de préférence un groupement hydrolysable.

En règle générale, dans le procédé de l'invention, la quantité de silane de formule (I) mise en œuvre dans l'étape (E) est de préférence au moins égale à 40 g par kg d'aluminium, cette quantité étant en général inférieure ou égale à 400 g par kg d'aluminium.

Le solvant (iii) mis en œuvre dans l'étape (E) du procédé de l'invention est, en général, un solvant assurant la protection des particules contre l'humidité. Dans ce cadre, on préfère donc le plus souvent que le solvant (iii) soit un solvant hydrophobe, avantageusement apolaire. Par ailleurs, le solvant (iii) est en général choisi de façon à réaliser le broyage dans des conditions de sécurité optimale, et on préfère notamment dans ce cadre que ce solvant possède un point éclair le plus élevé possible. Il est par ailleurs avantageux, notamment pour limiter les pertes de solvant par évaporation (qui peuvent être sources d'incendie), que le solvant (iii) ait une volatilité la plus faible possible. On préfère de plus que ce solvant soit facilement éliminable à l'issue du procédé. Ainsi, le solvant (iii) peut avantageusement être choisi parmi les mélanges d'hydrocarbures, tels que les mélanges d'hydrocarbures aliphatiques, tels que les mélanges de type white spirit, et/ou parmi les mélanges d'hydrocarbures aromatiques, tels que le xylène.

Le plus souvent, quelle que soit sa nature, la quantité de solvant organique (iii), mise en œuvre dans l'étape (E) est comprise entre 1 et 10 kg par kg d'aluminium, cette quantité étant de préférence supérieure ou égale à 2



kg par kg d'aluminium, et restant avantageusement inférieure ou égale à 8 kg par kg d'aluminium.

Par ailleurs, l'étape (E) du procédé de l'invention est généralement conduite à une température comprise entre 10 et 80°C, cette température étant  
5 de préférence au moins égale à 20°C et de préférence inférieure ou égale à 50°C. Il peut par ailleurs être avantageux de conduire l'étape (E) sous une atmosphère de gaz inerte (azote ou argon, par exemple). Toutefois, dans le cas général, l'utilisation d'un tel gaz inerte n'est pas indispensable.

Le plus souvent, le procédé de l'invention comprend, suite à l'étape (E),  
10 une étape de maturation, qui consiste le plus souvent à laisser le milieu au repos, pendant une durée généralement au moins égale à 24 heures, de préférence à une température supérieure ou égale à 20°C, et avantageusement à une température comprise entre 40 et 60°C. Selon une variante particulière, le procédé de l'invention peut comprendre, suite à l'étape  
15 (E) et à l'éventuelle étape de maturation supplémentaire, une étape additionnelle d'élimination du solvant, ce par quoi on obtient une composition sous la forme d'une poudre. Cette poudre peut ensuite être dispersée dans une phase solvant, aqueuse ou organique, ce par quoi on obtient une composition sous forme de dispersion, respectivement aqueuse ou organique.

20 Selon un autre mode de réalisation de la présente invention, les compositions pigmentaires définies précédemment peuvent également être obtenues selon un second procédé de préparation comprenant une étape similaire à l'étape (E) définie précédemment mais conduite en l'absence de solvant organique et sous atmosphère de gaz inerte (argon ou azote, par  
25 exemple).

Ce second procédé de préparation comprend ainsi, en général, une étape (E'), consistant à déformer, sous contrainte mécanique et sous une atmosphère de gaz inerte, des particules (p'<sub>0</sub>) à base d'aluminium métallique, en présence des composés suivants :

(i') des silanes répondant à la formule générale (I) telle que définie précédemment, et

(ii') de l'eau, au moins à l'état de traces, cette eau étant en général apportée par l'eau adsorbée de façon naturelle à la surface des particules d'aluminium ( $p_0$ ).

En général cette étape (E') est une étape d'estampage à froid du type de celle mise en œuvre dans le procédé connu sous le nom de procédé "Bessemer". Aussi, en général, l'étape (E') consiste à placer les particules du type ( $p'_0$ ) sur une enclume en acier et à déformer ces particules sous l'action de marteaux en présence des silanes (i').

Les particules ( $p'_0$ ) mises en œuvre dans l'étape (E') peuvent être, dans le cas général, telles que définies précédemment pour les particules ( $p_0$ ). On préfère ainsi que ces particules soient des particules à base d'aluminium métallique comprenant de préférence au moins 99,7% en masse, et plus préférentiellement 99,9% en masse d'aluminium métallique, ces particules présentant avantageusement une taille moyenne initiale comprise entre 0,1 et 100 microns.

Les silanes mis en œuvre dans l'étape (E') peuvent être choisis parmi tout silane de formule (I) tel que mis en œuvre dans l'étape (E) définie précédemment.

Par ailleurs, l'étape (E') du second procédé de l'invention est généralement conduite à une température comprise entre 10 et 80° C. Le gaz inerte mis en œuvre dans cette étape peut notamment être l'azote, l'argon ou un mélange de ces deux gaz.

Quel que soit leur mode d'obtention, les compositions pigmentaires de l'invention peuvent être mises en œuvre dans de nombreux domaines d'application, notamment compte tenu de leur résistance à la corrosion et à

l'oxydation. En particulier, les compositions selon l'invention peuvent par exemple être utilisées pour la formulation de peintures métallisées, notamment pour des peintures métallisées utilisées dans le domaine de l'automobile, ou bien encore pour des peintures industrielles, ces peintures pouvant être des  
5 peintures à base aqueuse. Les compositions de l'invention peuvent également être utilisées pour formuler des encres d'impression à aspect métallisé, ou bien encore des matières plastiques à aspect métallisé. Ces différentes utilisations constituent un autre objet spécifique de la présente invention.

Les compositions de peintures métallisées comprenant une  
10 composition selon l'invention, et en particulier les compositions de peintures métallisées à base aqueuse, constituent également un objet particulier de la présente invention, ainsi que les encres d'impression à aspect métallisé et les matières plastiques à aspect métallisé intégrant des compositions pigmentaires selon l'invention.

15

Les caractéristiques et les différents avantages de l'invention apparaîtront encore plus nettement au vu des exemples illustratifs exposés ci-après.

20

#### **Exemple 1 : Préparation d'une composition pigmentaire selon l'invention**

Dans un broyeur cylindrique horizontal muni de barres de chicane, de diamètre interne égal à 500 mm et de profondeur interne égale à 200 mm, on a  
25 introduit 32 kg de billes d'acier de diamètre égal à 2 mm. On a ensuite introduit dans ce broyeur 800 g de poudre d'aluminium ( $d_{10} = 4 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 11 \mu\text{m}$  et  $d_{90} = 19 \mu\text{m}$ ) obtenue par atomisation (aluminium commercialisé par la société Toyal Europe S.A.) et 2800 g de white spirit (Pétrosol 15A/15-20 commercialisé par CEPESA). On a soumis le mélange d'aluminium et de white spirit à 30 min de

broyage à 24 tours par minute, à la suite de quoi on a ajouté dans le broyeur une dispersion de 80 g d'octadécyltriméthoxysilane dans 2700 g de white spirit. On a poursuivi le broyage à 24 tours par minute pendant 8 heures.

Il est à noter que la poudre d'aluminium utilisée dans cet exemple  
5 contient de façon naturelle des traces d'eau adsorbées à sa surface, ce qui suffit à permettre l'hydrolyse des molécules de silane introduites.

A l'issue du broyage, on a obtenu une boue qui a été soumise à un tamisage sur un tamis de 38 microns, puis sur un tamis de 25 microns. On a ensuite soumis la pâte ainsi tamisée à une filtration sous vide de façon à  
10 obtenir une pâte pigmentaire dont le taux de matière non-volatile a été porté à 65% par malaxage de la pâte pigmentaire en présence de la quantité nécessaire de white spirit.

La pâte obtenue a ensuite été soumise à une étape de maturation pendant 15 jours à une température de 50° C.

15

### **Exemple 2 : Préparation d'une composition pigmentaire selon l'invention**

Dans le broyeur de l'exemple 1, rempli de 32 kg de billes d'acier de  
20 diamètre égal à 2 mm, on a introduit 800 g de poudre d'aluminium telle que celle utilisée dans l'exemple 1 ( $d_{10} = 4 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 11 \mu\text{m}$  et  $d_{90} = 19 \mu\text{m}$ ), 2800 g de white spirit (Pétrosol 15A/15-20 commercialisé par CEPESA) et 4 g de 1,2-bis(triéthoxysilyl)éthane. On a soumis le mélange à 30 min de broyage à 24 tours par minute, à la suite de quoi on a ajouté dans le broyeur une dispersion  
25 de 80 g d'octadécyltriméthoxysilane dans 2700 g de white spirit. On a poursuivi le broyage à 24 tours par minute pendant 8 heures.

A l'issue du broyage, on a obtenu une boue qui a été soumise à un tamisage sur un tamis de 38  $\mu\text{m}$ , puis sur un tamis de 25  $\mu\text{m}$ . On a ensuite soumis la pâte tamisée deux fois à une filtration sous vide de façon à obtenir  
30 une pâte pigmentaire dont le taux de matière non-volatile a été porté à 65% par

malaxage de la pâte pigmentaire en présence de la quantité nécessaire de white spirit.

La pâte a ensuite été soumise à une étape de maturation pendant 15 jours à une température de 50° C.

5

### **Exemple 3 : Test de résistance à la corrosion en milieu aqueux**

La pâte pigmentaire mature obtenue à l'issue de l'exemple 1 a été soumise à un test dit de « gassing », consistant à formuler les pigments dans un système de peinture en phase aqueuse (les pigments sont introduits à raison d'une concentration de 4% en aluminium métallique dans une composition de peinture aqueuse polyester de pH compris entre 7,8 et 8,2), puis à déterminer la quantité d'hydrogène produite par corrosion des pigments aluminium dans cette formulation. Le test de « gassing » réalisé a été effectué à 40°C.

A titre comparatif, on a effectué le même test de « gassing » sur la même masse de pigments classiques obtenus par broyage en présence d'acide oléique selon le procédé "Hall" dans des conditions identiques (poudre, broyeur, billes, température, vitesse de rotation...). Le volume d'hydrogène dégagé lors du test de « gassing » réalisé sur les pigments de l'invention ne dépasse pas 4 mL, même au bout de 50 heures, alors que, pour les pigments classiques, le volume d'hydrogène dégagé dépasse 6 mL au bout de 4 heures, ce volume étant supérieur à 20 mL au bout de 6 heures. Cet exemple illustre bien la résistance à la corrosion des compositions pigmentaires de l'invention, bien supérieure à celle des pigments "Hall".

### **Exemple 4 : caractéristiques colorimétriques**

Les deux pâtes pigmentaires testées dans l'exemple 3 ont également été analysées du point de vue de leurs caractéristiques colorimétriques sur un colorimètre X-Rite MA68, après formulation dans un système de peinture à

base de solvant (à raison d'une concentration de 5% d'aluminium métallique dans une peinture de type polycarylique).

Les caractéristiques de la composition maturée de l'exemple 1 et de la composition de type "Hall" sont reportées dans le tableau 1 ci-dessous.

5

**TABLEAU 1 : caractéristiques colorimétriques d'une composition selon l'invention, comparée à une composition usuelle de type "Hall"**

	Composition maturée de l'exemple 1	Composition de type "Hall"
L* 15°	137,09	139,82
L* 25°	108,68	108,18
L* 45°	64,48	62,27
L* 75°	38,87	37,95
L* 110)	32,77	32,71
Indice de flop	13,0	13,7

10

## REVENDICATIONS

1. Composition pigmentaire comprenant des particules (p) à base d'aluminium métallique, lesdites particules (p) ayant une couche  
5 d'oxydation de surface d'épaisseur moyenne au plus égale à 5 nm, et lesdites particules (p) étant recouvertes par une couche protectrice comprenant des chaînes hydrocarbonées R liées à la surface des particules (p) par l'intermédiaire de liaisons [particule]-Al-O-Si-R.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce  
10 que les particules (p) sont des particules anisotropes, de dimensions moyennes inférieures ou égales à 500 microns.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que les particules (p) sont des particules de type paillettes, de diamètre transversal moyen inférieur ou égal à 500 microns et d'épaisseur moyenne  
15 inférieure ou égale à 3 microns.
4. Composition selon la revendications 3, caractérisée en ce que le facteur de forme des particules (p) (rapport de l'épaisseur moyenne au diamètre transversal moyen) est compris entre 1/5 et 1/1000.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1  
20 à 3, caractérisée en ce que la surface spécifique des particules (p) est comprise entre 0,5 et 100 m<sup>2</sup>/g.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les chaînes hydrocarbonées R sont choisies parmi :
  - les chaînes alkyles comportant de 1 à 30 atomes de carbone;

- les chaînes alkyles totalement ou partiellement fluorées, éventuellement hydroxylées, comportant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- les chaînes alcényle ou alcynyle comportant de 1 à 30 atomes de carbone ;
- les chaînes hydrocarbonées cycliques aromatiques, éventuellement halogénées, comportant entre 6 et 30 atomes de carbone ;
- les chaînes hydrocarbonées comportant de 1 à 30 atomes de carbone, substituées par au moins une fonction amine ;
- les chaînes hydrocarbonées comportant de 3 à 30 atomes de carbone et comprenant des groupements polymérisables.

10                    7.            Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la quantité moyenne de chaînes hydrocarbonées R liées à la surface des particules (p) est supérieure ou égale à 10 micromoles par m<sup>2</sup>.

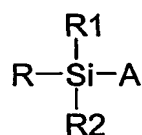
15                    8.            Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle se présente sous le forme d'une poudre comprenant les particules (p) à l'état sec, ou bien d'une dispersion comprenant les particules (p) au sein d'un milieu aqueux, ou bien d'une dispersion comprenant les particules (p) au sein d'un milieu solvant.

20                    9.            Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée en ce qu'elle est exempte de la présence de tout acide gras ou sel d'acide gras.

25                    10.          Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend une étape (E), consistant à déformer sous contrainte mécanique des particules (p<sub>0</sub>) à base d'aluminium métallique, en présence des composés suivants :

(i) des silanes répondant à la formule (I) suivante :





formule (I)

dans laquelle :

- R représente une chaîne hydrocarbonée telle que définie dans la revendication 1 ou dans la revendication 6 ;

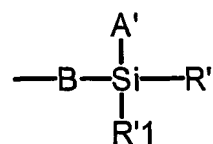
5 - A désigne un groupement hydrolysable ; et

- R1 et R2, identiques ou différents, représentent chacun :

- un groupe hydrolysable, identique ou non au groupement A ;

10 - une chaîne hydrocarbonée, identique ou non à la chaîne R ; ou

- un groupement de formule (II) :



(formule II)

dans laquelle :

15 - B est une chaîne hydrocarbonée éventuellement interrompue par des atomes d'oxygène ;

- A' a l'une des significations données ci-dessus pour A ;

- R' a l'une des significations données ci-dessus pour R ;

- R'1 désigne un groupe hydrolysable ou une chaîne hydrocarbonée ;

(ii) de l'eau, au moins à l'état de traces ; et éventuellement

(iii) un solvant organique.

5                    11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'étape (E) est conduite en réalisant une déformation sous contrainte mécanique des particules ( $p_0$ ) au sein d'un broyeur, en présence des composés (i), (ii) et éventuellement (iii).

10                    12. Procédé selon la revendication 10 ou selon la revendication 11, caractérisé en ce que les particules ( $p_0$ ) mises en œuvre dans l'étape (E) présentent une granulométrie initiale comprise entre 0,1 et 100 microns.

15                    13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que les particules ( $p_0$ ) qui sont mises en œuvre dans l'étape (E) sont des particules qui ont été préalablement greffées par des chaînes organiques.

20                    14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que, dans les silanes de formule (I) utilisés, les groupes hydrolysables sont choisis parmi les groupements chloro, alkyloxy et aryloxy.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que la quantité de silanes (I) mises en œuvre dans l'étape (E) est supérieure ou égale à 40 g par kg d'aluminium.

25                    16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, caractérisé en ce que le solvant (iii) mis en œuvre dans l'étape (E) est

choisi parmi les mélanges d'hydrocarbures aliphatiques et/ou les mélanges d'hydrocarbures aromatiques.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 16, caractérisé en ce que la quantité de solvant organique (iii) mise en œuvre dans l'étape (E) est comprise entre 1 et 10 kg par kg d'aluminium.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, caractérisé en ce que l'étape (E) est conduite à une température de 10 à 80°C.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 18, caractérisé en ce que le procédé comprend, suite à l'étape (E), une étape de maturation, consistant à laisser le milieu au repos pendant au moins 24 heures à une température supérieure ou égale à 20°C.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 19, caractérisé en ce que le procédé comprend, suite à l'étape (E) et à l'éventuelle étape de maturation, une étape d'élimination du solvant, ce par quoi on obtient une composition sous forme de poudre, qui peut être ensuite éventuellement dispersée dans une phase solvant, ce par quoi on obtient une composition sous forme de dispersion.

21. Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape (E'), consistant à déformer, sous contrainte mécanique, des particules ( $p_0$ ) à base d'aluminium métallique sous atmosphère de gaz inerte, en présence des composés suivants :

(i') des silanes répondant à la formule générale (I) telle que définie dans la revendication 10 ; et

(ii') de l'eau, au moins à l'état de traces.

22. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou d'une composition obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 21, pour la formulation d'une peinture métallisée, d'une encre d'impression ou de matière plastique à aspect métallisé.

5

23. Composition de peinture métallisée comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 ou une composition obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 21.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 03/02897

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C1/64 C09D7/12 C09D5/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C C23C B32B C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 287 695 B1 (KAUPP G UUML NTER ET AL) 11 September 2001 (2001-09-11) column 1, line 7 - line 36 column 3, line 51 - line 55 column 4, line 31 - line 45 example 7	1-23
X	EP 0 599 279 A (BASF CORP) 1 June 1994 (1994-06-01) page 2, line 9 - page 3, line 52 page 5, line 15 - line 24 page 6, line 32 - line 37 page 7, line 4 - line 9 page 8, line 2 - line 7 examples 7,12	1-23



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 February 2004

Date of mailing of the international search report

08/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Nobis, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 03/02897

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 132 808 A (BINES ERWIN BARRY ET AL) 17 October 2000 (2000-10-17) column 1, line 6 - line 17 column 3, line 18 - line 30 column 5, line 4 - line 18 column 6, line 29 - line 56 ---	1
A	US 5 750 197 A (SUBRAMANIAN VIJAY ET AL) 12 May 1998 (1998-05-12) column 2, line 10 - line 57 ---	1
A	US 5 759 629 A (VAN OOIJ WIM J ET AL) 2 June 1998 (1998-06-02) column 2, line 16 - line 60 column 5, line 28 - line 39 ---	1
A	US 6 261 638 B1 (SUBRAMANIAN VIJAY ET AL) 17 July 2001 (2001-07-17) column 1, line 8 - line 15 column 2, line 47 - column 3, line 24 column 4, line 63 - column 5, line 43 ---	1
A	VAN OOIJ W.J., SONG J.; S: "Silane-based pretreatments of aluminium and its alloys as chromate alternatives" ATB METALLURGIE, vol. 37, no. 2-3-4, pages 137-142, XP009010991 the whole document -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

patent family members

PCT/FR 03/02897

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6287695	B1	11-09-2001	DE 19635085 A1	05-03-1998
			AU 713234 B2	25-11-1999
			AU 3013197 A	05-03-1998
			CA 2214275 A1	28-02-1998
			DE 59709334 D1	27-03-2003
			EP 0826745 A2	04-03-1998
			ES 2191790 T3	16-09-2003
			JP 10088026 A	07-04-1998
			US 2002168484 A1	14-11-2002
			US 2001007696 A1	12-07-2001
EP 0599279	A	01-06-1994	US 5372638 A	13-12-1994
			BR 9304859 A	14-06-1994
			CA 2110077 A1	28-05-1994
			DE 69331596 D1	28-03-2002
			DE 69331596 T2	10-10-2002
			EP 0599279 A2	01-06-1994
			ES 2172512 T3	01-10-2002
			JP 6207119 A	26-07-1994
			MX 9307234 A1	30-06-1994
US 6132808	A	17-10-2000	AU 2446800 A	25-08-2000
			CA 2360633 A1	10-08-2000
			CN 1343237 T	03-04-2002
			EP 1163297 A1	19-12-2001
			WO 0046310 A1	10-08-2000
			JP 2002536540 T	29-10-2002
			TW 467947 B	11-12-2001
			US 6596835 B1	22-07-2003
US 5750197	A	12-05-1998	AU 726765 B2	23-11-2000
			AU 5862498 A	03-08-1998
			BR 9807057 A	02-05-2000
			CA 2273249 A1	16-07-1998
			EA 1588 B1	25-06-2001
			WO 9830735 A2	16-07-1998
			EP 1015662 A2	05-07-2000
			HU 0001015 A2	28-08-2000
			JP 2001507755 T	12-06-2001
			NZ 335877 A	26-01-2001
			PL 334657 A1	13-03-2000
			TR 9901568 T2	21-10-1999
			TW 445176 B	11-07-2001
			US 6261638 B1	17-07-2001
			ZA 9800133 A	08-01-1999
US 5759629	A	02-06-1998	AT 220576 T	15-08-2002
			AU 724454 B2	21-09-2000
			AU 5479198 A	29-05-1998
			BR 9712744 A	21-12-1999
			CA 2270879 A1	14-05-1998
			CN 1239908 A ,B	29-12-1999
			DE 69714080 D1	22-08-2002
			DE 69714080 T2	20-03-2003
			DK 959990 T3	07-10-2002
			WO 9819798 A2	14-05-1998
			EP 0959990 A2	01-12-1999
			ES 2180074 T3	01-02-2003

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

on patent family members

PCT/FR 03/02897

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5759629	A		HU 0000458 A2	28-06-2000
			JP 2001504146 T	27-03-2001
			KR 2000053055 A	25-08-2000
			NZ 335605 A	28-04-2000
			PL 333326 A1	06-12-1999
			TR 9901538 T2	21-09-1999
			TW 422894 B	21-02-2001
			ZA 9709948 A	05-11-1998
US 6261638	B1	17-07-2001	US 5750197 A	12-05-1998
			AU 726765 B2	23-11-2000
			AU 5862498 A	03-08-1998
			BR 9807057 A	02-05-2000
			CA 2273249 A1	16-07-1998
			EA 1588 B1	25-06-2001
			EP 1015662 A2	05-07-2000
			JP 2001507755 T	12-06-2001
			NZ 335877 A	26-01-2001
			PL 334657 A1	13-03-2000
			WO 9830735 A2	16-07-1998
			HU 0001015 A2	28-08-2000
			TR 9901568 T2	21-10-1999
			TW 445176 B	11-07-2001
			ZA 9800133 A	08-01-1999



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 03/02897

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C09C1/64 C09D7/12 C09D5/36

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09C C23C B32B C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 287 695 B1 (KAUPP G UUMI NTER ET AL) 11 septembre 2001 (2001-09-11) colonne 1, ligne 7 - ligne 36 colonne 3, ligne 51 - ligne 55 colonne 4, ligne 31 - ligne 45 exemple 7	1-23
X	EP 0 599 279 A (BASF CORP) 1 juin 1994 (1994-06-01) page 2, ligne 9 - page 3, ligne 52 page 5, ligne 15 - ligne 24 page 6, ligne 32 - ligne 37 page 7, ligne 4 - ligne 9 page 8, ligne 2 - ligne 7 exemples 7,12	1-23



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Nobis, B

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 132 808 A (BINES ERWIN BARRY ET AL) 17 octobre 2000 (2000-10-17) colonne 1, ligne 6 - ligne 17 colonne 3, ligne 18 - ligne 30 colonne 5, ligne 4 - ligne 18 colonne 6, ligne 29 - ligne 56 ---	1
A	US 5 750 197 A (SUBRAMANIAN VIJAY ET AL) 12 mai 1998 (1998-05-12) colonne 2, ligne 10 - ligne 57 ---	1
A	US 5 759 629 A (VAN OOIJ WIM J ET AL) 2 juin 1998 (1998-06-02) colonne 2, ligne 16 - ligne 60 colonne 5, ligne 28 - ligne 39 ---	1
A	US 6 261 638 B1 (SUBRAMANIAN VIJAY ET AL) 17 juillet 2001 (2001-07-17) colonne 1, ligne 8 - ligne 15 colonne 2, ligne 47 - colonne 3, ligne 24 colonne 4, ligne 63 - colonne 5, ligne 43 ---	1
A	VAN OOIJ W.J., SONG J.; S: "Silane-based pretreatments of aluminium and its alloys as chromate alternatives" ATB METALLURGIE, vol. 37, no. 2-3-4, pages 137-142, XP009010991 le document en entier -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux

de familles de brevets

PCT/FR 03/02897

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6287695	B1	11-09-2001	DE 19635085 A1	05-03-1998
			AU 713234 B2	25-11-1999
			AU 3013197 A	05-03-1998
			CA 2214275 A1	28-02-1998
			DE 59709334 D1	27-03-2003
			EP 0826745 A2	04-03-1998
			ES 2191790 T3	16-09-2003
			JP 10088026 A	07-04-1998
			US 2002168484 A1	14-11-2002
			US 2001007696 A1	12-07-2001
EP 0599279	A	01-06-1994	US 5372638 A	13-12-1994
			BR 9304859 A	14-06-1994
			CA 2110077 A1	28-05-1994
			DE 69331596 D1	28-03-2002
			DE 69331596 T2	10-10-2002
			EP 0599279 A2	01-06-1994
			ES 2172512 T3	01-10-2002
			JP 6207119 A	26-07-1994
			MX 9307234 A1	30-06-1994
US 6132808	A	17-10-2000	AU 2446800 A	25-08-2000
			CA 2360633 A1	10-08-2000
			CN 1343237 T	03-04-2002
			EP 1163297 A1	19-12-2001
			WO 0046310 A1	10-08-2000
			JP 2002536540 T	29-10-2002
			TW 467947 B	11-12-2001
			US 6596835 B1	22-07-2003
US 5750197	A	12-05-1998	AU 726765 B2	23-11-2000
			AU 5862498 A	03-08-1998
			BR 9807057 A	02-05-2000
			CA 2273249 A1	16-07-1998
			EA 1588 B1	25-06-2001
			WO 9830735 A2	16-07-1998
			EP 1015662 A2	05-07-2000
			HU 0001015 A2	28-08-2000
			JP 2001507755 T	12-06-2001
			NZ 335877 A	26-01-2001
			PL 334657 A1	13-03-2000
			TR 9901568 T2	21-10-1999
			TW 445176 B	11-07-2001
			US 6261638 B1	17-07-2001
			ZA 9800133 A	08-01-1999
US 5759629	A	02-06-1998	AT 220576 T	15-08-2002
			AU 724454 B2	21-09-2000
			AU 5479198 A	29-05-1998
			BR 9712744 A	21-12-1999
			CA 2270879 A1	14-05-1998
			CN 1239908 A , B	29-12-1999
			DE 69714080 D1	22-08-2002
			DE 69714080 T2	20-03-2003
			DK 959990 T3	07-10-2002
			WO 9819798 A2	14-05-1998
			EP 0959990 A2	01-12-1999
			ES 2180074 T3	01-02-2003

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux

de familles de brevets

PCT/FR 03/0289/

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5759629 A		HU 0000458 A2	28-06-2000
		JP 2001504146 T	27-03-2001
		KR 2000053055 A	25-08-2000
		NZ 335605 A	28-04-2000
		PL 333326 A1	06-12-1999
		TR 9901538 T2	21-09-1999
		TW 422894 B	21-02-2001
		ZA 9709948 A	05-11-1998
US 6261638 B1	17-07-2001	US 5750197 A	12-05-1998
		AU 726765 B2	23-11-2000
		AU 5862498 A	03-08-1998
		BR 9807057 A	02-05-2000
		CA 2273249 A1	16-07-1998
		EA 1588 B1	25-06-2001
		EP 1015662 A2	05-07-2000
		JP 2001507755 T	12-06-2001
		NZ 335877 A	26-01-2001
		PL 334657 A1	13-03-2000
		WO 9830735 A2	16-07-1998
		HU 0001015 A2	28-08-2000
		TR 9901568 T2	21-10-1999
		TW 445176 B	11-07-2001
		ZA 9800133 A	08-01-1999